

015244743 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2003-305669/ 200330

One-dimensional/two-dimensional periodic structure production method  
involves radiating femtosecond laser pulse on base material

Patent Assignee: KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN (KAGA-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-----------|------|------|-------------|------|------|------|
|-----------|------|------|-------------|------|------|------|

|               |   |          |               |   |          |          |
|---------------|---|----------|---------------|---|----------|----------|
| JP 2003057422 | A | 20030226 | JP 2001248433 | A | 20010817 | 200330 B |
|---------------|---|----------|---------------|---|----------|----------|

Priority Applications (No Type Date): JP 2001248433 A 20010817

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

|               |   |  |   |             |  |
|---------------|---|--|---|-------------|--|
| JP 2003057422 | A |  | 8 | G02B-005/18 |  |
|---------------|---|--|---|-------------|--|

Abstract (Basic): JP 2003057422 A

NOVELTY - A base material is irradiated with a femtosecond laser pulse, to form periodic fine structure that has a minimum average dimension of 5-200 nm.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(i) quantum wire or dot element; and

(ii) quantum wire element substrate.

USE - For manufacturing one-dimensional/two-dimensional periodic structure for diffraction grating.

ADVANTAGE - Enables to form fine periodic structure by using femtosecond laser pulse, irrespective of type of material.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the high resolving power scanning type electron micro graph. (Drawing includes non-English language text).

pp; 8 DwgNo 5/6

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2003-57422(P2003-57422A)

(43)【公開日】

平成15年2月26日(2003. 2. 26)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成15年2月26日(2003. 2. 26)

## Technical

(54)【発明の名称】

フェムト秒レーザー照射による周期微細構造の  
作成方法

(51)【国際特許分類第7版】

G02B 5/18

C03C 23/00

G02F 1/35

H01L 21/302

H01S 3/00

【FI】

G02B 5/18

C03C 23/00 D

G02F 1/35

H01S 3/00 B

H01L 21/302 Z

【請求項の数】

6

【出願形態】

OL

【全頁数】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2003 - 57422 (P2003 -  
57422A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15 year February 26 day (2003.2 . 26)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15 year February 26 day (2003.2 . 26)

(54) [Title of Invention]

WITH フェム JP7 SECOND LASER ILLUMINATION  
FORMING METHOD OF CYCLE  
MICROSTRUCTURE

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

G02B 5/18

C03C 23/00

G02F 1/35

H01L 21/302

H01S 3/00

【FI】

G02B 5/18

C03C 23/00 D

G02F 1/35

H01S 3/00 B

H01L 21/302 Z

[Number of Claims]

6

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

JP2003057422A

2003-2-26

8

【テーマコード(参考)】

2H0492K0024G0595F0045F072

【F ターム(参考)】

2H049 AA03 AA25 AA34 AA44 AA45 AA55  
AA58 2K002 AA04 AB40 BA02 FA19 HA16  
HA26 4G059 AA11 AB05 AC01 5F004 AA16  
BA20 BB03 DB00 DB03 DB13 DB19 DB20  
EA38 EA40 EB06 5F072 JJ20 SS08 YY06

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願2001-248433(P2001-248433)

(22)【出願日】

平成13年8月17日(2001. 8. 17)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

396020800

【氏名又は名称】

科学技術振興事業団

【住所又は居所】

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

細野 秀雄

【住所又は居所】

神奈川県大和市下鶴間2786-4-212

(72)【発明者】

【氏名】

河村 賢一

【住所又は居所】

神奈川県相模原市東林間3-8-2 メゾンイー

8

[Theme Code (For Reference)]

2 H0492K0024G0595F0045F072

[F Term (For Reference)]

2 H049 AA03 AA25 AA34 AA44 AA45 AA55 AA58 2K002  
AA04 AB40 BA 02 FA19 HA16 HA26 4G059 AA11 AB05  
AC01 5F004 AA16 BA 20 BB03 DB00 DB03 DB13 DB19  
DB20 EA38 EA40 EB06 5F072 JJ20 SS08 YY06

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2001 - 248433 (P2001 - 248433 )

(22) [Application Date]

Heisei 13 year August 17 day (2001.8 . 17)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

396020800

[Name]

JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORPORATION

[Address]

Saitama Prefecture Kawaguchi City Honmachi 4-1-8

(72) [Inventor]

[Name]

Hosono Hideo

[Address]

Kanagawa Prefecture Yamato City Shimotsuruma 2786 - 4 -  
212

(72) [Inventor]

[Name]

Kawamura Kenichi

[Address]

Kanagawa Prefecture Sagami-hara City Higashi Rinkan 3 - 8 -

スト203

(72)【発明者】

【氏名】

平野 正浩

【住所又は居所】

東京都世田谷区松原5-5-6

## Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】

西 義之

## Abstract

(57)【要約】

【課題】

リソグラフィー法による量子ワイヤーまたは量子ドットの作成法は、プロセスが複雑であり、さらに微細構造の特性がエッチングに支配されるため、微細構造の最小寸法、形状、材料の種類などに制約がある。

また、結晶膜成長プロセスでの島状成長を利用した方法は、ドットの周期性の制御、材料の組み合わせに制約がある。

さらに、レーザー光干渉露光法では、二次元周期構造の実現が困難であり、またナノスケール微細加工が実現されていなかった。

【構成】

互いに干渉したフェムト秒レーザーパルスで、基材に照射することにより、最小平均寸法5~200nmを有する周期微細構造を基材中に作成することを特徴とするフェムト秒レーザー照射による一次元及び/または二次元周期微細構造の作成方法。

2 Maison yeast 203

(72) [Inventor]

[Name]

Hirano Masahiro

[Address]

Tokyo Prefecture Setagaya-ku Matsubara 5 - 5 - 6

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100108671

[Patent Attorney]

[Name]

West Yoshino

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

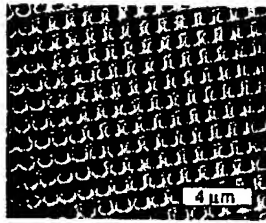
With lithography method preparation method of quantum wire or quantum dot, process being complicated, because furthermore characteristic of microstructure is controlled in etching, is a constraint in kind etc of minimum dimension, shape, material of microstructure.

In addition, method which utilizes island growth with crystal film-growing process, is a constraint in control of periodicity of dot and combination of the material.

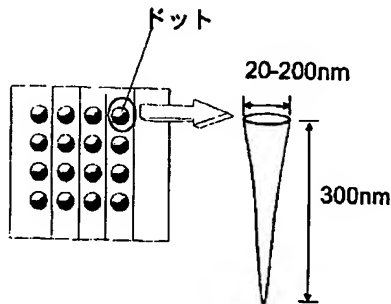
Furthermore, with laser light interference exposure method, actualization of the two dimensions cycle structure being difficult, in addition nano scale microfabrication was not actualized.

[Constitution]

cycle microstructure which possesses minimum average dimension 5~200 nm by irradiating フェム jp7 second laser pulse which interferes mutually, to substrate, is drawn up in substrate with フェム jp7 second laser illumination which is made feature forming method. of one dimension and/or two dimensions cycle microstructure



(a) 形成されたドット状二次元周期構造の写真



(b) 写真(a)の模式図

## Claims

### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

互いに干渉したフェムト秒レーザーパルスを、基材に照射することにより、最小平均寸法 5~200nm を有する周期微細構造を基材中に作成することを特徴とするフェムト秒レーザー照射による一次元及び/または二次元周期微細構造の作成方法。

#### 【請求項 2】

近赤外領域の発振波長で、 $0.1 \text{ TW/cm}^2$  以上の高密度エネルギーを有し、互いに干渉した 2 つのフェムト秒レーザーパルスをシリカガラスに照射することにより、シリカガラス中に、平均幅 5~50nm を有する周期溝を作成することを特徴とするフェムト秒レーザー照射による一次元周期微細構造の作成方法。

#### 【請求項 3】

0.

$1 \text{ TW/cm}^2$  以上の高密度エネルギーを有し、互いに干渉したフェムト秒レーザーパルスを、該レーザーの発振波長に対し透明な基材に照射することにより、基材の表面または内部にホログラム回折格子を形成した後、該基材をレーザービ

### [Claim(s)]

#### [Claim 1]

cycle microstructure which possesses minimum average dimension 5~200 nm by irradiating フェム jp7 second laser pulse which interferes mutually, to substrate, is drawn up in substrate with フェム jp7 second laser illumination which is made feature forming method. of one dimension and/or two dimensions cycle microstructure

#### [Claim 2]

With excitation wavelength of near infrared region, it possesses high density energy of  $0.1 \text{ TW/cm}^2$ , or more in silica glass, it draws up cycle slot which possesses even width 5~50 nm by irradiating 2 フェム jp7 second laser pulse which interfere mutually to the silica glass, with フェム jp7 second laser illumination which is made feature forming method. of one dimension cycle microstructure

#### [Claim 3]

0.

To possess high density energy of  $1 \text{ TW/cm}^2$ , or more 90 degrees turn after forming hologram diffraction grating in surface or internal of substrate by irradiating to the transparent substrate フェム jp7 second laser pulse which interferes mutually, vis-a-vis excitation wavelength of said

ームに対して 90 度回転し、該回折格子形成領域に、 $0.1\text{TW}/\text{cm}^2$  以上の高密度エネルギーを有し、互いに干渉したフェムト秒レーザーパルスを重畳して照射することを特徴とする請求項 1 に記載の二次元周期微細構造の作成方法

#### 【請求項 4】

基材として、バルク及び薄膜シリカガラス、BK7 光学ガラス、多成分ガラス、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、ダイヤモンド、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnO}$ 、YSZ(イットリウム安定化ジルコニア)、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{AlAs}$ 、または  $\text{GaAs}$  及びそれらの混合物を用いることを特徴とする請求項 1 に記載のフェムト秒レーザー照射による一次元及び/または二次元周期微細構造の作成方法。

#### 【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の方法で作成された一次元及び/または二次元周期微細構造を用いることを特徴とする量子ワイヤー素子または量子ドット素子。

#### 【請求項 6】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の方法で作成された一次元及び/または二次元周期微細構造を用いることを特徴とする量子ワイヤー素子または量子ドット素子用単結晶膜形成のための基板。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、高エネルギー密度を有する互いに干渉したフェムト秒レーザーパルス光により、透明基材中に、ナノスケールの一次元及び/または二次元周期微細構造を有する微細構造を作成する方法、その周期微細構造を応用した量子ワイヤー素子および量子ドット素子、およびそれらの素子用単結晶膜形成のための基板に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

レーザー光の干渉を利用して、一次元の周期性を有するホログラフィック回折格子の作成法は、従来から良く知られた技術である。

こうしたレーザー露光により作成された回折格

laser, said substrate vis-a-vis laser beam, in said diffraction grating formation territory, the high density energy of  $0.1\text{TW}/\text{cm}^2$  or more possessing, superimposition doing フェム jp7 second laser pulse which interferes mutually, it irradiates forming method of two dimensions cycle microstructure which is stated in Claim 1 which is made feature

#### 【Claim 4】

As substrate, with フェム jp7 second laser illumination which is stated in Claim 1 which bulk and thin film silica glass, BK7 optics glass, multicomponent glass,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , diamond,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnO}$ , YSZ (yttrium stabilized zirconia), uses  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{AlAs}$ , or  $\text{GaAs}$  and mixture of those and makes feature forming method. of one dimension and/or two dimensions cycle microstructure

#### 【Claim 5】

quantum wire element or quantum dot element. which uses one dimension and/or two dimensions cycle microstructure which was drawn up with method which is stated in any of Claims 1 through 4 and makes feature

#### 【Claim 6】

quantum wire element or quantum dot element which substrate. for single crystal film formation uses the one dimension and/or two dimensions cycle microstructure which was drawn up with method which is stated in any of Claims 1 through 4 and makes feature

#### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

#### 【Technological Field of Invention】

As for this invention, with フェム jp7 second laser pulsed light which interferes mutually possesses high energy density, in transparent substrate, method of drawing up microstructure which possesses one dimension and/or two dimensions cycle microstructure of nano scale. It regards substrate for quantum wire element and quantum dot element, and single crystal film formations for those element which apply cycle microstructure.

##### 【0002】

#### 【Prior Art】

Making use of interference of laser light, preparation method of holographic diffraction grating which possesses one-dimensional periodicity is technology which is well known from until recently.

diffraction grating which was drawn up by such laser

子は、分光器用回折格子、分布帰還型半導体レーザー用回折格子またはファイバグレーティング用回折格子などに使われている。

【0003】

これらの回折格子作成には、He-Cd レーザー、アルゴンレーザー、エキシマレーザーなど、連続光発振レーザーまたはナノ秒パルスレーザーが使われている。

これらのレーザーは、光エネルギー密度が小さいので、被加工材料には感光性が必要となる。

本発明者らは、フェムト秒レーザー光干渉を利用して、回折格子を作成する方法を開発した。

この方法では、フェムト秒レーザー光が高エネルギー密度を有しているために、被加工材料は必ずしも感光性を必要とせず、ほとんどすべての材料に回折格子を記録できる。

【0004】

レーザー光干渉露光法で作成された回折格子のフリンジの間隔は、使用されるレーザー波長の  $1/2$  より小さくする事が出来ず、このために、800nm のレーザー光を用いた場合、フリンジの間隔の最小寸法は400nm 程度で、フリンジ溝幅は200nm 程度であり、量子効果が期待されるナノスケール(数 10 ナノメートル以下)構造の実現は難しかった。

また、こうしたレーザー光干渉露光法では、一次元の周期性を実現できるが、二次元の周期性を実現する事は出来なかった。

【0005】

また、一次元または二次元の周期微細構造を有する量子ワイヤーまたはドットを作成するために、リソグラフィ法が試みられている。

この方法では、電子ビーム露光装置またはイオンビーム露光装置により、10nm 程度の微細加工が可能で、電子またはイオンビームをスキャンすることにより、一次元または二次元周期微細構造の作成が可能となる。

また、こうして作成したフォトマスクとエキシマレーザーを光源としたステッパ-露光装置を用いても同様な周期微細構造を作成することが出来る。

【0006】

しかし、該作成プロセスでは、電子ビームまたは

exposure is used in diffraction grating for diffraction grating, distributed feedback type semiconductor laser of spectrometer or diffraction grating etc for fiber grating.

【0003】

Continual optical oscillation laser or nano second pulse laser such as He-Cd laser, argon laser, excimer laser is used in these diffraction grating compilations.

Because as for these laser, photoenergy density is small, photosensitive becomes necessary in workpiece.

these inventors making use of femto second laser light interference, developed method which draws up diffraction grating.

With this method, because femto second laser light has had high energy density, as for workpiece photosensitive it does not need always, can record diffraction grating on all material for most part.

【0004】

When as for spacing of fringe of diffraction grating which was drawn up with laser light interference exposure method, it is not possible, because of this, uses laser light of 800 nm, to make smaller than  $1/2$  of the laser wavelength which is used as for minimum dimension of spacing of fringe with 400 nm extent, as for fringe slot width with 200 nm extent, Actualization of nano scale (Below several 10 nanometer) structure where quantum effect is expected was difficult.

In addition, with such laser light interference exposure method, one-dimensional periodicity can be actualized, but it was not possible to actualize periodicity of the two dimensions.

【0005】

In addition, in order to draw up quantum wire or dot which possesses cycle microstructure of one dimension or two dimensions, lithography method is tried.

With this method, microfabrication of 10 nm extent being possible with electron beam exposure apparatus or ion beam exposure apparatus, compilation of one dimension or two dimensions cycle microstructure becomes possible by scan doing electron or ion beam.

In addition, in this way, similar cycle microstructure is drawn up is possible making use of stepper exposure apparatus which designates photomask and the excimer laser which were drawn up as light source.

【0006】

But, with said manufacturing process, resist which is exposed

イオンビームに感光するレジストが必要となる。

また、レジスト塗布、感光、現像、さらに被加工材料のエッチングプロセスが必要となり、全体として、いくつかの真空プロセスを含む複雑なプロセスである。

また、最終的な微細構造の特性は、エッチングプロセスで決まるため、微細構造の最小寸法、アスペクト比(深さと幅の比)、被加工材料などに多くの制限がある。

【0007】

さらに、GaAs 上に InAs 微結晶を島状成長させるなどして、10nm 程度の量子ドットを作成する方法が開発されているが、この方法では、周期性を実現することが困難であり、また、特殊な材料の組み合わせにおいてしか、島状成長を実現することが出来ない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記の様に、リソグラフィ法による量子ワイヤーまたは量子ドットの作成法は、プロセスが複雑であり、さらに微細構造の特性がエッチングに支配されるため、微細構造の最小寸法、形状、材料の種類などに制約がある。

また、結晶膜成長プロセスでの島状成長を利用した方法は、ドットの周期性の制御、材料の組み合わせに制約がある。

さらに、レーザー光干渉露光法では、二次元周期構造の実現が困難であり、またナノスケール微細加工が実現されていなかった。

【0009】

本発明は、これらの課題を解決しようとするもので、フェムト秒レーザー光干渉多重露光により、単純なプロセスで、必ずしも感光性を有しない、ほとんどすべての材料に二次元周期微細構造を形成する方法を提供するものである。

本発明の方法では、高密度エネルギーフェムト秒レーザーがもたらす非線形効果および照射により生じる材料の構造変化を利用する事により、10nm 程度のナノ構造を形成することが出来る。

【0010】

互いに干渉したフェムト秒レーザーを多重露光して、二次元の周期微細構造を形成する方法

to light in electron beam or ion beam becomes necessary.

In addition, it is a complex process where resist application, exposure to light and development, furthermore etching process of workpiece becomes necessary, includes several vacuum process as entirety.

In addition, characteristic of final microstructure, in order to be decided with the etching process, minimum dimension, aspect ratio of microstructure (Ratio of depth and width), are many restrictions in workpiece etc.

【0007】

Furthermore, method which island grows such as doing, draws up quantum dot of 10 nm extent is developed In Ascrystallite on GaAs, but with this method, periodicity is actualized being difficult, in addition, only at time of combining special material, island growth is actualized is not possible.

【0008】

【Problems to be Solved by the Invention】

Above-mentioned way, with lithography method preparation method of quantum wire or the quantum dot, process being complicated, because furthermore characteristic of microstructure is controlled in etching, is a constraint in kind etc of minimum dimension, shape, material of microstructure.

In addition, method which utilizes island growth with crystal film-growing process, is a constraint in control of periodicity of dot and combination of the material.

Furthermore, with laser light interference exposure method, actualization of the two dimensions cycle structure being difficult, in addition nano scale microfabrication was not actualized.

【0009】

It is something which offers method where this invention, being something which it tries to solve these problem, with simple process, does not have photosensitive always with フェムト秒 second laser light interference multiple exposure, for most part forms two dimensions cycle microstructure in all material.

With method of this invention forms nano structure of 10 nm extent is possible by utilizing structural change of material which it occurs due to nonlinear effect and lighting which high density energy フェムト秒 second laser brings.

【0010】

multiple exposure doing フェムト秒 second laser which interferes mutually, method which forms cycle microstructure



は、本発明者により提案されているが、本発明は、その手法を改良して、ナノスケールの微細構造を有する一次元および二次元の周期微細構造を形成する方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

固体レーザーからの 800nm 近傍の近赤外領域の発振波長で、 $0.1\text{TW}/\text{cm}^2$  以上の高エネルギー密度を有し、互いに干渉させたフェムト秒レーザーパルスを通明基材に照射し、 $5\sim 0.4\mu\text{m}$  のフリンジ間隔を持つホログラフィック回折格子を通明基材に形成する。

材料のレーザー誘起構造変化とフェムト秒レーザーの非線形性を活用すれば、フリンジの内部構造として溝が形成され、その平均幅を 5nm 程度に狭くする事が出来る。

すなわち、ナノスケールの周期量子ワイヤー構造を形成する事が出来る。

【0012】

さらに、こうして形成した回折格子を 90 度回転させた後、再び、互いに干渉したフェムト秒レーザーパルスを照射する事により、最小平均径が 5nm 程度のドットから構成される二次元周期微細構造を作成する事ができる。

【0013】

すなわち、本発明は、互いに干渉したフェムト秒レーザーパルスを、基材に照射することにより、最小平均寸法  $5\sim 200\text{nm}$  を有する周期微細構造を基材中に作成することを特徴とするフェムト秒レーザー照射による一次元及び/または二次元周期微細構造の作成方法である。

【0014】

また、本発明は、近赤外領域の発振波長で、 $0.1\text{TW}/\text{cm}^2$  以上の高密度エネルギーを有し、互いに干渉した 2 つのフェムト秒レーザーパルスをシリカガラスに照射することにより、シリカガラス中に、平均幅  $5\sim 50\text{nm}$  を有する周期溝を作成することを特徴とするフェムト秒レーザー照射による一次元周期微細構造の作成方法である。

【0015】

また、本発明は、 $0.1\text{TW}/\text{cm}^2$  以上の高密度エネルギーを有し、互いに干渉したフェムト秒レーザーパルスを、該レーザーの発振波長に対し透明な基材に照射することにより、基材の表面また

of two dimensions is proposed by this inventor, but the this invention, improving technique, is something which offers method which forms cycle microstructure of one dimension and two dimensions which possess microstructure of nano scale.

【0011】

[Means to Solve the Problems]

With excitation wavelength of near infrared region of 800 nm vicinity from solid laser, it possesses high energy density of  $0.1\text{TW}/\text{cm}^2$ , or more it irradiates フェム jp7 second laser pulse which interferes mutually to transparent substrate, it forms holographic diffraction grating which has the fringe spacing of  $5\sim 0.4\mu\text{m}$  in transparent substrate.

If laser being induced structural change of material and nonlinearity of the フェム jp7 second laser are utilized, slot is formed as internal structure of the fringe, to make narrow in 5 nm extent it is possible even width.

It is possible to form cycle quantum wire structure of namely, nano scale.

【0012】

Furthermore, in this way, to draw up two dimensions cycle microstructure where minimum average diameter is formed from dot of 5 nm extent 90 degrees revolutions later, by irradiating フェム jp7 second laser pulse which again, interferes mutually, it is possible diffraction grating which was formed.

【0013】

namely, this invention in substrate draws up cycle microstructure which possesses minimum average dimension  $5\sim 200\text{nm}$  by irradiating フェム jp7 second laser pulse which interferes mutually, to substrate, is forming method of one dimension and/or two dimensions cycle microstructure with フェム jp7 second laser illumination which is made feature.

【0014】

In addition, in silica glass, cycle slot which possesses even width  $5\sim 50\text{nm}$  is drawn up is forming method of one dimension cycle microstructure with フェム jp7 second laser illumination which is made feature by irradiating 2 フェム jp7 second laser pulse where this invention, with excitation wavelength of near infrared region, has high density energy of  $0.1\text{TW}/\text{cm}^2$ , or more interferes mutually to silica glass.

【0015】

In addition, this invention to have high density energy of  $0.1\text{TW}/\text{cm}^2$ , or more 90 degrees turn after forming hologram diffraction grating in surface or internal of the substrate by irradiating to transparent substrate フェム jp7 second laser

は内部にホログラム回折格子を形成した後、該基材をレーザービームに対して 90 度回転し、該回折格子形成領域に、 $0.1 \text{ TW/cm}^2$  以上の高密度エネルギーを有し、互いに干渉したフェムト秒レーザーパルスを重畳して照射することの特徴とする上記の二次元周期微細構造の作成方法である。

【0016】

また、本発明は、基材として、バルク及び薄膜シリカガラス、BK7 光学ガラス、多成分ガラス、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、ダイヤモンド、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnO}$ 、YSZ(イットリウム安定化ジルコニア)、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{AlAs}$ 、または  $\text{GaAs}$  及びそれらの混合物を用いる事の特徴とする上記のフェムト秒レーザー照射による周期微細構造の作成方法である。

【0017】

また、本発明は、上記の方法で作成された一次元または二次元周期微細構造を用いる事の特徴とする量子ワイヤー素子または量子ドット素子である。

さらに、形成された周期微細構造を持つ基材を単結晶膜成長用の基板として用い、その上に成長した単結晶膜を用いて、量子素子を作成することもできる。

すなわち、本発明は、上記の方法で作成された一次元または二次元周期微細構造を用いることの特徴とする量子ワイヤー素子または量子ドット素子用単結晶膜形成のための基板である。

【0018】

本発明者らは、先に、従来行なわれていた感光性材料を用いたレーザー光干渉露光ホログラム作成法に替えて、フェムト秒レーザーを用いた二ビームホログラム露光法を開発し、本来は光感光性を持たない有機材料、無機材料、半導体材料または、金属材料に、一つのパルスから分岐した一対のパルス光で、ホログラムを記録できる方法を実現し、特許出願した(WO01/44879A1)。

【0019】

この方法は、発振波長が 800nm 付近の近赤外領域で、該パルス幅が 900~10 フェムト秒、ピーク出力が 1GW 以上で、フーリエ限界またはそれと近似できる固体フェムト秒レーザーを光源とし、該レーザーからのパルスをビームスプリッター

pulse which interferes mutually, vis-a-vis excitation wavelength of said laser, said substrate vis-a-vis the laser beam, in said diffraction grating formation territory, high density energy of  $0.1 \text{ TW/cm}^2$  or more possessing, superimposition doing フェム jp7 second laser pulse which interferes mutually, it irradiates it is a forming method of above-mentioned two dimensions cycle microstructure which is made feature.

【0016】

In addition, this invention bulk and thin film silica glass, BK7 optics glass, multicomponent glass,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , diamond,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnO}$ , YSZ (yttrium stabilized zirconia), is forming method of the cycle microstructure with above-mentioned フェム jp7 second laser illumination which designates that the  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{AlAs}$ , or  $\text{GaAs}$  and mixture of those are used as feature as substrate.

【0017】

In addition, this invention is quantum wire element or quantum dot element which designates that one dimension or two dimensions cycle microstructure which was drawn up with above-mentioned method is used as feature.

Furthermore, it uses substrate which has cycle microstructure which was formed as substrate for single crystal film growth, it is possible also to draw up quantum element making use of single crystal film which grew on that.

It is quantum wire element or quantum dot element to which a substrate for single crystal film formation the namely, this invention uses one dimension or two dimensions cycle microstructure which was drawn up with the above-mentioned method and makes feature.

【0018】

these inventors changing into laser light interfering exposure hologram preparation method which uses photosensitive material which first, was until recently done, developed two beam hologram exposure method which use フェム jp7 second laser, originally in organic material, inorganic material, semiconductor material or metallic material which do not have optical photosensitive, with pulsed light of pair which diverges from the pulse of one, actualized method which can record hologram, patent application did (WO 0 1/4 4879A1).

【0019】

This method, excitation wavelength with near infrared region of 800 nm vicinity, said pulse width 900 - 10 フェム jp7 second, peak output 1 GW or more, Hu jp9 ẽ limit or that and designates solid フェム jp7 second laser which it can closely resemble as the light source, divides pulse from said

一により二つに分割し、二つのビームを、光学遅延回路を介して時間的に制御し、かつ微小回転する反射面が平面または凹面のミラーを用いて空間的に制御し、ホログラムを記録する基材表面または基材内部に、エネルギー密度  $100\text{GW}/\text{cm}^2$  以上で集光し、二つのビームの集光スポットを時間的および空間的に合致させることにより、高エネルギー照射によって生じる基材材料のアブレーションおよび/または基材材料の原子配列構造変化による基材表面の形状変化および/または基材材料の屈折率変化により、透明材料、半導体材料、または金属材料に不可逆的にホログラムを記録する事を特徴とする二ビームレーザー干渉露光法によるホログラムの製造方法である。

【0020】

光干渉パターンでの  $x$  方向での光強度分布  $F(x)$  は、(1)式で与えられる。

【0021】

$$F(x) = 2F_{av}\cos^2(2\pi x/d) \quad (1)$$

ここで、 $F_{av}$  は、光の平均エネルギー、 $d$  は、フリンジの間隔で、二つのビームのなす角度を  $\theta$  としたとき、(2)式で与えられる。

【0022】

$$d = \lambda / 2 \sin(\theta / 2) \quad (2)$$

したがって、 $d$  は波長の半分より小さくする事ができない。

【0023】

800nm 付近の発振波長でフェムト秒レーザーを透明基材に照射すると、多重光子吸収プロセスにより、基材は光エネルギーを吸収する。

吸収されるエネルギー  $E(x)$  は、 $n$  多重吸収の時は、光強度の  $n$  乗に比例する。

すなわち、

【0024】

$$E(x) = [2F_{av}\cos^2(2\pi x/d)]^n \quad (3)$$

【0025】

吸収されたエネルギー密度が、閾値を越えた場合に、材料のアブレーションまたは構造変化が生じるので、アブレーションまたは構造変化が生じる領域は、 $n$  が 1 のとき、 $d/2$  程度 ( $\lambda/4$  程度) とする事ができ、 $n$  を大きくすれば、該領域をさら

laser into two due to the beam splitter, beam of two, through optics delay circuit, controls in the temporal, At same time in reflective surface which turns minutely controlling in the spatial making use of mirror of plane or concave surface, in substrate surface or substrate internal which records hologram, light collection doing above energy density  $100\text{GW}/\text{cm}^2$ , light collection spot of beam of two coinciding to temporal and the spatial depending, With atom array structural change of ablation and/or substrate material of substrate material which it occurs with high energy lighting it is a manufacturing method of hologram with two beam laser interfering exposure methods which designate that hologram is recorded to irreversible in transparent material, semiconductor material, or metallic material with index of refraction change of shape change and/or substrate material of substrate surface, as feature.

【0020】

light intensity distribution  $F(x)$  with  $x$  direction with optical interference pattern is given with the Formula (1).

【0021】

$$F(x) = 2F_{av}\cos^2(2\pi x/d) \quad (1)$$

Here, as for  $F_{av}$ , as for average energy,  $d$  of light, when with spacing of fringe, designating angle which beam of two forms as the  $\theta$ , it is given with Formula (2).

【0022】

$$d = \lambda / 2 \sin(\theta / 2) \quad (2)$$

Therefore, as for  $d$  it is not possible to make smaller than half of wavelength.

【0023】

When フェムト秒 laser is irradiated to transparent substrate with excitation wavelength of 800 nm vicinity, substrate absorbs photoenergy with multiple photon absorption process.

As for energy  $E(x)$  which is absorbed, at time of  $n$  multiple absorption,  $n$  of light intensity it is proportionate in power.

namely,

【0024】

$$E(x) = [2F_{av}\cos^2(2\pi x/d)]^n \quad (3)$$

【0025】

When energy density which was absorbed, it exceeds threshold value, because the ablation or structural change of material occurs, as for domain which the ablation or structural change occurs, when  $n$  being 1,  $d/2$  extent ( $\lambda/4$  extent) within it is possible, to do, if  $n$  is enlarged, it is

に小さくする事ができる。

フェムト秒レーザーでは、熱的効果を除く事が出来るので、該領域が熱的に拡散する事を防ぐ事が出来る。

すなわち、フェムト秒レーザー照射で、多重光吸収を利用して回折格子を形成した場合、光の回折限界を超えた微細構造を形成することができる。

【0026】

高強度のフェムト秒レーザーが、屈折率  $N_0$  を有する透明基材中を伝播する場合、(4)式に示す様に、光強度  $I$  に比例して屈折率  $N$  が変化する非線型効果が顕著になる。

【0027】

|       |                          |                                 |         |  |  |
|-------|--------------------------|---------------------------------|---------|--|--|
| $N =$ | $N_0 + \alpha \cdot I$   |                                 | (4)     |  |  |
| $N =$ | $N_0 + \alpha_l \cdot I$ |                                 | (4)     |  |  |
| ここ    | で、                       | $\alpha$ は定数で                   | ある      |  |  |
| Here  | So,                      | As for $\alpha_l$ with constant | Certain |  |  |

【0028】

$\alpha$  が正の時は、凸レンズ効果が生じ、光の伝播と共に、光は自己収束する。

すなわち、 $\alpha$  が正の基材では、屈折率の非線形効果に基づく自己収束効果により、光集光スポットは、さらに小さくする事ができ、その結果、アブレーションまたは構造変化を生じる領域を、より小さくする事が出来る。

こうした多重光吸収効果および自己収束効果を利用して、最小平均寸法 5nm 程度の微細構造を有する周期微細構造を形成することができる。

【0029】

シリカガラスに、閾値を越えるエネルギー密度を有する互いに干渉したフェムト秒パルスを照射すると、シリカガラス中に、体積の収縮を伴った周期的な構造変化が生じる。

単位面積当たりのレーザーエネルギー密度を  $0.1 \text{ TW/cm}^2$  以上にすると、この構造変化領域は、多重光吸収および/または自己収束効果により、光の回折限界より小さくなり、局所的な収縮力が発生する。

possible furthermore to make said domain small.

jp7 second laser with, it can exclude thermal effect because, said domain to the thermal can prevent fact that scattering it does.

When with namely, フェム jp7 second laser illumination, diffraction grating was formed making use of multiple light absorption, microstructure which exceeds diffraction limit of light can be formed.

【0026】

When フェム jp7 second laser of high strength, it propagates in transparent substrate which possesses index of refraction  $N_0$ , as shown in Formula (4), being proportionate to light intensity  $I$ , nonlinear effect to which index of refraction  $N$  changes becomes remarkable.

【0027】

【0028】

The  $\alpha_l$  occurs, at time of positive, convex lens effect with propagation of light, self focuses light.

namely,  $\alpha_l$  with positive substrate, as for optical light collection spot, furthermore can make small with self focus effect which is based on nonlinear effect of index of refraction, as a result, it is possible to make domain which causes ablation or structural change, smaller.

Making use of such multiple light absorbing effect and self focus effect, cycle microstructure which possesses microstructure of minimum average dimension 5 nm extent can be formed.

【0029】

When フェム jp7 second pulse which interferes mutually possesses energy density which exceeds threshold value is irradiated to silica glass, in silica glass, the periodic structural change which accompanies contraction of volume occurs.

When laser energy density of per unit surface area is designated as  $0.1 \text{ TW/cm}^2$  or more, this structural change domain becomes smaller than diffraction limit of light depending upon multiple light absorption and/or self focus effect, local contraction force occurs.

この結果、シリカガラスに平均幅が約 5nm の溝が形成される。

この溝の間隔は、回折格子のフリンジ間隔と一致している。

すなわち、間隔  $5 \sim 0.4 \mu\text{m}$  の周期量子ワイヤー構造を作成することができる。

シリカガラス中に形成された約 5nm 平均幅の周期溝構造は、高分解能の走査型反射電子顕微鏡で観測する事ができる。

#### 【0030】

二次元周期微細構造を形成するには多重露光法を用いる。

すなわち、まず、フェムト秒レーザー二ビームホログラム露光装置を用い、一発の干渉レーザーパルス照射により透明基材表面または内部にホログラム回折格子を記録する。

次に、回折格子を記録した透明基材を 90 度回転させ、記録された回折格子に位置的に重ねて、互いに干渉したフェムト秒パルスを重畳して照射する。

その結果、回折格子とパルスビームが重なった領域に、最小平均寸法約 5nm の微細構造を有する二次元周期微細構造を形成する事ができる。

#### 【0031】

二つのレーザーパルスのなす角度が 90 度未満のときは、二次元周期微細構造はドット構造になり、該角度が 90 度以上のときは、表面が正方形の島状構造になる。

また、照射レーザーエネルギーを変化させる事により、ドットの平均寸法を 5nm から 200nm の範囲で、島状構造の表面正方形の一辺を平均 50~250nm で変化させることができる。

#### 【0032】

基材中に記録された周期微細構造の溝幅、ドットの直径などの寸法は、走査型反射電子顕微鏡の白黒コントラストから求められる。

しかし、一般的に、走査型反射電子顕微鏡では、溝、ドットなどの深さを直接測定することができず、走査型電子顕微鏡の白黒コントラストは、溝の幅、ドットの寸法(直径)などの深さ方向の重み平均であると考えられる。

したがって、本件明細書中の「平均幅」、「平均

As a result, even width slot of approximately 5 nm is formed in silica glass.

spacing of this slot agrees with fringe spacing of diffraction grating.

cycle quantum wire structure of namely, spacing  $5 \sim 0.4 \mu\text{m}$  can be drawn up.

As for cycle slot structure of approximately 5 nm even width which were formed in silica glass, it is possible to observe with scanning reflected electron microscope of high resolution.

#### [0030]

two dimensions cycle microstructure is formed, multiple exposure method is used.

hologram diffraction grating is recorded to transparent substrate surface or internal namely, first, making use of フェムト秒 second laser two beam hologram exposure apparatus, with interference laser pulse lighting of one shot.

Next, transparent substrate which records diffraction grating 90 degrees turning, repeating to positional in diffraction grating which is recorded, superimposition doing フェムト秒 second pulse which interferes mutually, it irradiates.

As a result, to domain where diffraction grating and pulse beam are piled up, is possible fact that two dimensions cycle microstructure which possesses microstructure of the minimum average dimension approximately 5 nm is formed.

#### [0031]

When angle which laser pulse of two forms is under 90 degrees, two dimensions cycle microstructure becomes dot structure, when said angle is 90 degrees or more, surface becomes island structure of square.

In addition, average dimension of dot from 5 nm in range of 200 nm, one edge of surface square of island structure it can change with even 50 - 250 nm lighting laser energy by changing.

#### [0032]

diameter or other dimension of slot width, dot of cycle microstructure which is recorded in substrate is sought from black-and-white contrast of scanning reflected electron microscope.

But, generally, with scanning reflected electron microscope, slot, dot or other depth direct measurement is done, it is not possible, black-and-white contrast of scanning electron microscope, is thought that weight of dimension (diameter) or other depth direction of width, dot of slot it is even.

Therefore, "Even width", "average dimension" in this case

寸法」は走査型反射電子顕微鏡の白黒コントラストから求めた値で、深さ方向に重み付けされた平均の溝幅およびドットの寸法である。

【0033】

こうして形成された二次元周期を有する微細構造は、二次元回折格子または二次元ホトニック結晶とみなすことができ、高角度光回折素子として用いることができる。

また、該微細構造の上に、単結晶膜をホモエピタキシャル成長させる、あるいは、半導体単結晶膜をヘテロエピタキシャル成長させ、得られたエピタキシャル単結晶膜を用いて、周期量子ワイヤー素子または周期量子ドット素子を作成することができる。

すなわち、該微細構造を記録した基材を周期量子ワイヤー素子または周期量子ドット素子作成のための基板として用いることができる。

【0034】

【発明の実施の形態】

図 1 は、本発明の方法に用いるフェムト秒レーザー光干渉露光装置のシステム概念図である。

このシステムにおいては、フェムト秒レーザー光源、該レーザーからのパルスビームをビーム B1 とビーム B2 の二つに分割するためのビームスプリッター(ハーフミラー HF1)、パルスの光の集光合致位置を時間的に制御するための光学遅延回路および空間的に制御するための平面鏡 M2 と凹面鏡 M3、M6 と該凹面鏡 M3、M6 を微回転するための機構からなる光学系を有する。

光学遅延回路を構成する平面鏡 M4、M5 の位置を、入射ビームに対して平行方向に微移動させる事により、光学路長を変化させ、光学遅延回路とする事ができる。

基材 S1 に入射する二ビームの集光の合致位置および集光スポットのサイズを光学遅延回路およびミラーにより制御できる。

【0035】

フェムト秒二ビームレーザー露光装置は、マイクロスケールで、位置が制御できる光学系が必要であり、それに対応できる高精度の位置制御性をもつ装置として、精細な制御が可能な光学遅延回路、微回転できる凹面鏡、および二ビームの集合合致の有無を検出できる機能を併せ持

specification at value which was sought from black-and-white contrast of scanning reflected electron microscope, is dimension of average slot width and dot which weighting are done in depth direction.

【0033】

In this way, as for microstructure which possesses two dimensions cycle which was formed, you regard two dimensions diffraction grating or two dimensions photo nick crystal, it is possible, it can use as large angle optical diffraction element.

In addition, on said microstructure, single crystal film homo epitaxial growth is done, or, hetero epitaxial growth doing semiconductor single crystal film, it can draw up cycle quantum wire element or cycle quantum dot element making use of epitaxial single crystal film which it acquires.

You can use substrate which records namely, said microstructure as substrate for the cycle quantum wire element or cycle quantum dot element manufacture.

【0034】

[Embodiment of the Invention]

Figure 1 is system conceptual diagram of フェム jp7 second laser light interference aligner which is used for method of this invention.

Regarding this system, pulse beam from フェム jp7 second laser light source, said laser beam splitter in order to divide into two of beam B1 and beam B2 (half mirror HF 1), the optics delay circuit in order to control light collection agreement position of light of the pulse in temporal and planar mirror M2 and concave mirror M3, M6 and said concave mirror M3, M6 in order to control in spatial minute it possesses optical system which consists of mechanism in order to turn.

It is possible changing, to designate optics path length as optics delay circuit, by minute moving in parallel direction position of planar mirror M4, M5 which forms the optics delay circuit, vis-a-vis incident beam.

Agreement position of light collection of two beam which incidence are done and size of light collection spot can be controlled in substrate S1 with the optics delay circuit and mirror.

【0035】

As for フェム jp7 second two beam laser aligner, with micron scale, the optical system which can control position being necessary, optics delay circuit, minute precise control is possible as equipment which has positional control characteristic of high precision which it can correspond to that, in optical system which has the function which can detect

つ光学系により、二つのビームを基材上または基材内部に集光して、時間的および空間的に、二つの集光スポットを合致させる事を可能としたものである。

【0036】

また、基材の指定位置に、二つのビームを集光させる事を可能とするために、基材は、ミクロンオーダーで微移動および、分のオーダーで微回転する基材回転ステージ上に置かれている。

さらに、基材中の特定の位置を検出するために、基材回転ステージ上の基材を実体顕微鏡で観測する事ができる。

【0037】

図1に示すシステムにおいて、チタンサファイアモードロックレーザーのフェムト秒パルスレーザーを最大エネルギー約1mJ、時間幅約100フェムト秒に再生増幅し、得られたフェムト秒レーザー光を透明基材S1の表面に約100 $\mu$ m径に集光する(このレーザー光のエネルギー密度は、約100TW/cm<sup>2</sup>である。 )。

フェムト秒パルスの発振器として、近赤外光で発振するファイバーレーザー及び固体レーザーを用いることもできる。

【0038】

図2に、多重露光により二次元周期微細構造を作成する手順を示す。

それぞれ100 $\mu$ J/pulseの二つのビームを時間的および空間的に一致させ、基材の表面に集光させる。

その結果、二つのビームが互いに干渉し、生じた干渉パターンの明部領域のみのガラス表面がアブレーションされ、その結果、干渉パターンが基材に転写される。

同時に、干渉パターンの明部領域の基材内部に、高密度エネルギーレーザー照射により、基材の収縮が起こる。

【0039】

この収縮により、基材表面に、平均幅5nm程度の極微小幅を有する亀裂が生じる。

該亀裂の間隔は、干渉パターンのフリンジ間隔に一致している。

presence or absence of gathering agreement of the concave mirror, and two beam which it can turn depending, light collection doing beam of two on or substrate internal substrate, it is something which makes that light collection spot of two it coincides to temporal and spatial, possible.

[0036]

In addition, in finger constant position of substrate, in order to make that light collection it does possible, substrate, with micron order minute has been put beam of two on substrate rotating stage which turns with order of minute movement and amount.

Furthermore, in order to detect specific position in substrate, it is possible to observe substrate on substrate rotating stage with stereomicroscope.

[0037]

フェム jp7 second pulse laser of titanium sapphire mode lock laser regeneration amplifying is done in maximum energy approximately 1 mJ, time approximately 100 フェム jp7 second in system which is shown in Figure 1, フェム jp7 second laser light which is acquired in the surface of transparent substrate S1 light collection is done in approximately 100 $\mu$ m diameter, (energy density of this laser light is approximately 100 TW/cm<sup>2</sup> ).

As oscillator of フェム jp7 second pulse, it is possible also with near infrared light to use fiber laser and solid laser which oscillation are done.

[0038]

In Figure 2, protocol which draws up two dimensions cycle microstructure with multiple exposure is shown.

Respectively agreeing to temporal and spatial, light collection it does beam of two of 100 $\mu$ J/pulse in surface of substrate.

As a result, beam of two interferes mutually, glass surface only of light part domain of interference pattern which it occurs is done ablation, as a result, interference pattern is copied to substrate.

Simultaneously, in substrate internal of light part domain of interference pattern, contraction of substrate happens with high density energy laser illumination .

[0039]

Due to this contraction, in substrate surface, crack which possesses the infinitesimal small width of even width 5 nm extent occurs.

spacing of said crack agrees to fringe spacing of interference pattern.

すなわち、二つのビームの交差角を  $\theta$  としたとき、該間隔  $d$  は、レーザー波長を  $\lambda$  として、 $d = \lambda / 2 \sin(\theta / 2)$  で与えられる。

該方法により、基材表面に、一次元周期量子ワイヤー構造を形成する事ができる(図2の1回目の書込み)。

【0040】

前述の手法により、一次元周期量子ワイヤーを形成した基材を、基材回転ステージを回転させることにより、レーザー入射ビームに対して 90 度回転させる。

次に、一次元周期量子ワイヤー構造が形成された領域に、集光レーザービームが照射されるように基材回転ステージを平行に移動させる。

最後に、互いに干渉したレーザーパルスを照射し、2 回目の書込みを、量子ワイヤー形成領域に重ねて行う。

【0041】

二回の照射ビーム位置が一致した領域に、1 回目のレーザー照射によって形成された回折格子と 2 回目に照射されたレーザービームとの相互作用により、二次元周期ドット構造が形成される。

シリカガラスでは、周期性量子ワイヤー構造と周期性量子ドット構造が重なって形成される。

該ドットの平均寸法は、5~100nm であり、二次元周期量子ドット構造とみなすことができる。

これらの構造は、AFM ではプローブ針先端寸法の制限で観測することが難しいが、それに替わって、高分解能走査型反射電子顕微鏡で実測することができる。

【0042】

基材として、バルク及び薄膜シリカガラスの他、BK7 光学ガラス、多成分ガラス、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、ダイヤモンド、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnO}$ 、YSZ(イットリウム安定化ジルコニア)、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{AlAs}$ 、または  $\text{GaAs}$  及びそれらの混合物を使うことができる。

シリカガラス以外の基材では、一次元周期微細構造では、ワイヤーの幅は約 50nm 以上であるが、その場合でも、ドットの平均寸法を 5~200nm にすることができる。

【0043】

When designating cross angle of beam of namely, two as the;th, the said spacing  $d = \lambda / 2 \sin(\theta / 2)$  with laser wavelength as the;la.

With said method, to substrate surface, is possible fact that one dimension cycle quantum wire structure is formed, (Entry of first of Figure 2).

【0040】

90 degrees it turns with aforementioned technique, substrate which formed one dimension cycle quantum wire, substrate rotating stage by turning, vis-a-vis laser incident beam.

In order next, for light collection laser beam to be irradiated to domain where the one dimension cycle quantum wire structure was formed, substrate rotating stage is moved parallel.

Lastly and it irradiates laser pulse which mutually interferes, repeats entry of second, to quantum wire forming region and does.

【0041】

In domain where 2 illumination beam position agree, two dimensions cycle dot structure is formed by interaction of diffraction grating which was formed with laser illumination of first and laser beam which was irradiated to second.

With silica glass, periodicity quantum wire structure and periodicity quantum dot structure being piled up, it is formed.

As for average dimension of said dot, with 5 - 100 nm, you regard the two dimensions cycle quantum dot structure, it is possible.

As for these structure, with AFM it observes with restriction of the probe needle tip edge dimension it is difficult actual measurement it is possible with high resolution scanning reflected electron microscope, but in place of that.

【0042】

As substrate, other than bulk and thin film silica glass, BK7 optics glass, multicomponent glass,  $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、diamond,  $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnO}$ 、YSZ (yttrium stabilized zirconia), the  $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{AlAs}$ 、or  $\text{GaAs}$  and mixture of those are used, it is possible.

With substrate other than silica glass, with one dimension cycle microstructure, as for width of wire they are approximately 50 nm or greater, but even with in that case, average dimension of dot can be designated as 5 - 200 nm.

【0043】



量子ドットが、形成される機構は明確ではないが、一回目の照射により形成された回折格子表面が、2 回目に照射されたレーザービームに対して、レンズ作用を持ち微細ビームスポットが形成され、そのスポットが基材に転写される機構、あるいは、最初に形成された回折格子により、2 回目に照射されたレーザービームが回折され、その回折光と入射レーザービーム光が互いに干渉し、微細ビームスポットが形成され、そのスポットが基材に転写される機構が考えられる。

いずれの機構においても、基材に転写される際に、多重光子吸収過程及び自己収束過程により、ビームスポットより微細な形状を基材表面または内部に形成することができる。

【0044】

【実施例】

[実施例 1]

図 1 に示すフェムト秒二ビームレーザー干渉露光装置を用いた。

すなわち、レーザーは、再生チタンサファイヤレーザーで、発振中心波長は 800nm、パルス幅約 100 フェムト秒、パルスエネルギーは、それぞれのビームに対して、100  $\mu$ J/パルスで、ピーク出力は約 1GW と求められる。

【0045】

レーザービームは、ハーフミラー HF1 で、二つに分けられ、レンズ L1 及びレンズ L2 により、シリカガラス表面に集光される。

ビーム B1 あるいはビーム B2 に対する光学路内に、光学遅延回路及び光学路位置あわせ回路を設置し、二つのビームの集光スポットを時間的および空間的に合致させた。

合致の有無の検出には、空気による三倍高調波の発生強度を用いた。

【0046】

集光スポットの大きさは、約 100  $\mu$ m で、ピーク出力密度は約 10TW/cm<sup>2</sup> と計算される。

ビーム B1 とビーム B2 のシリカガラスへの入射角度は、24 度とした。

レーザー照射後のシリカガラス表面を AFM および高分解能走査型反射電子顕微鏡で観測した。

図 3 は、得られた表面レリーフ型ホログラム回折格子の AMF 写真と距離および溝の深さの関

quantum dot, as for mechanism which is formed is not clear, diffraction grating surface which was formed by lighting of first time, fine beam spot is formed vis-a-vis laser beam which was irradiated to second, with the lens effect, laser beam which was irradiated to second mechanism, where the spot is copied to substrate or, by diffraction grating which was formed first, is done diffraction, diffracted light and incident laser beam light interfere mutually, fine beam spot is formed, can think mechanism where spot is copied to substrate.

Regarding whichever mechanism, occasion where it is copied to the substrate, from beam spot microscopic shape can be formed in substrate surface or the internal with multiple photon absorption process and self focus process.

[0044]

[Working Example(s)]

[Working Example 1]

フェム jp7 second two beam laser interfering exposure device which shows in Figure 1 was used.

As for namely, laser, with regeneration titanium sapphire laser, as for oscillation center wavelength as for 800 nm, pulse width approximately 100 フェム jp7 second, pulse energy, with 100;mu J/pulse, as for peak output approximately 1 GW it is sought vis-a-vis respective beam.

[0045]

laser beam, with half mirror HF 1, is divided by two, light collection is done in silica glass surface by lens L1 and lens L2.

Inside optics road for beam B1 or beam B2, it installed the optics delay circuit and optics road position alignment circuit, light collection spot of beam of two coincided to temporal and spatial.

Departure green strength of three time harmonic was used to detection of the presence or absence of agreement, with air.

[0046]

As for size of light collection spot, with approximately 100;mu m, as for peak output density approximately 10 TW/cm<sup>2</sup> it is calculated.

incident angle to silica glass of beam B1 and beam B2 made 24 degrees.

silica glass surface after laser illumination was observed with AFM and high resolution scanning reflected electron microscope.

Figure 3 is AMF photograph of surface relief type hologram diffraction grating which is acquired and graph which shows

係を示すグラフである。

図 3 に示すように、約  $1\ \mu\text{m}$  の格子間隔を持つ表面レリーフ型ホログラム回折格子を得た。

AFM の測定から、ホログラムフリンジの形状は、かまぼこ型であった。

【0047】

また、図 4 は、得られた表面レリーフ型ホログラム回折格子の高分解能走査型反射電子顕微鏡写真である。

図 4 に示すように、それぞれのフリンジに、平均幅  $15\text{nm}$  の微細溝が付属しているのがわかる。

すなわち、フェムト秒レーザーを用いた 2 ビームレーザー干渉露光により、シリカガラス表面に、一次元周期微細構造(一次元周期量子ワイヤー構造)が形成されていることが確認できた。

【0048】

[実施例 2]

図 1 に示したフェムト秒二ビームレーザー干渉露光装置を用いて、シリカガラスに表面レリーフ型ホログラム回折格子を形成した。

レーザービームのエネルギー密度は  $100\ \mu\text{J}/\text{パルス}$  で、二つのビームのなす角度は  $24^\circ$  とした。

該ホログラムを記録した後、試料ステージを  $90^\circ$  回転して、該シリカガラス試料を、ビームに対して、 $90^\circ$  回転した。

【0049】

さらに、レーザービームが回折格子形成領域を照射する様、試料ステージを平行に微動させ、2 回目のレーザービームを照射した。

2 回目の照射において、二つのビームのエネルギー密度は、それぞれ  $100\ \mu\text{J}$  とし、二つのビームのなす角度は  $24^\circ$  とした。

図 5 に、二回の照射ビームの重なった領域の高分解能走査型反射電子顕微鏡写真(a)と該写真の模式図(b)を示す。

図 5 から、縦横約  $1\ \mu\text{m}$  間隔の二次元周期性をもつドット構造が形成されていることが確認できた。

ドットの深さは、 $300\text{nm}$  程度と推定され、ドットの直径の平均寸法は  $20\sim 200\text{nm}$  であった。

relationship of depth of distance and slot.

As shown in Figure 3, surface relief type hologram diffraction grating which has interstitial space of approximately  $1\ \mu\text{m}$  was acquired.

From measurement of AFM, shape of hologram fringe was semicylindrical shape.

【0047】

In addition, Figure 4 is high resolution scanning reflected electron microscope photograph of the surface relief type hologram diffraction grating which is acquired.

As shown in Figure 4, that fine groove of even width  $15\text{nm}$  has belonged to respective fringe, it understands.

one dimension cycle microstructure (one dimension cycle quantum wire structure) is formed to silica glass surface, by 2 beam laser interfering exposure which use namely, フェムト秒 second laser, you could verify.

【0048】

[Working Example 2]

surface relief type hologram diffraction grating was formed in silica glass making use of フェムト秒 second two beam laser interfering exposure device which shows in Figure 1.

As for energy density of laser beam with  $100\ \mu\text{J}/\text{pulse}$ , as for angle which beam of two forms it made  $24^\circ$  degrees.

After recording said hologram, sample stage  $90^\circ$  degrees turning,  $90^\circ$  degrees it turned said silica glass sample, vis-a-vis beam.

【0049】

Furthermore, in order for laser beam to irradiate diffraction grating formation territory, the fine motion doing sample stage parallel, it irradiated laser beam of second.

At time of irradiating second, energy density of beam of the two made  $100\ \mu\text{J}$  respectively, angle which beam of the two forms made  $24^\circ$  degrees.

high resolution scanning reflected electron microscope photograph of domain where two illumination beam are piled up to Figure 5, (a) with schematic diagram (b) of said photograph is shown.

From Figure 5, dot structure which has two dimensions periodicity of longitudinal and transverse approximately  $1\ \mu\text{m}$  spacing is formed, you could verify.

depth of dot was presumed  $300\text{nm}$  extent, average dimension of diameter of dot was  $20 - 200\text{nm}$ .

【0050】

[実施例 3]

図 1 に示したフェムト秒二ビームレーザー干渉露光装置を用いて、シリカガラスに表面レリーフ型ホログラム回折格子を形成した。

レーザービームのエネルギー密度は  $50 \mu\text{J}/\text{パルス}$  で、二つのビームのなす角度は  $24^\circ$  とした。

該ホログラムを記録した後、試料ステージを  $90^\circ$  度回転して、該シリカガラスを、ビームに対して、 $90^\circ$  度回転した。

【0051】

さらに、レーザービームが回折格子形成領域に照射する様、基材回転ステージを平行に微動させ、2 回目のレーザービームを重畳して照射した。

2 回目の照射において、二つのビームのエネルギー密度は、それぞれ  $30 \mu\text{J}$  とし、二つのビームのなす角度は  $24^\circ$  とした。

縦横約  $1 \mu\text{m}$  間隔の周期をもつ二次元ドット構造が形成されていることが確認できた。

ドットの深さは、 $100\text{nm}$  程度と推定され、ドットの直径の平均寸法は  $5\sim 40\text{nm}$  であった。

すなわち、照射レーザーエネルギーを、 $30 \mu\text{J}$  程度に低減する事により、二次元周期構造を有する最小平均寸法  $5\text{nm}$  の微細構造(二次元周期量子ドット構造)を形成できた。

【0052】

[実施例 4]

図 1 に示した 2 ビームレーザー干渉露光装置を用いて、シリカガラスに表面レリーフ型ホログラム回折格子を形成した。

レーザービームのエネルギー密度は  $100 \mu\text{J}/\text{パルス}$  で、二つのビームのなす角度は  $90^\circ$  とした。

該ホログラムを記録した後、基材回転ステージを  $90^\circ$  度回転して、該シリカガラスを、ビームに対して、 $90^\circ$  度回転した。

【0053】

さらに、レーザービームが回折格子形成領域を照射する様、基材回転ステージを平行に微動させ、2 回目のレーザービームを重畳して照射した。

[0050]

[Working Example 3]

surface relief type hologram diffraction grating was formed in silica glass making use of フェムト秒二ビームレーザー干渉露光装置 which shows in Figure 1.

As for energy density of laser beam with  $50 \mu\text{J}/\text{pulse}$ , as for angle which beam of two forms it made  $24^\circ$ .

After recording said hologram, sample stage  $90^\circ$  degrees turning,  $90^\circ$  degrees itturned said silica glass, vis-a-vis beam.

[0051]

Furthermore, in order for laser beam to irradiate to diffraction grating formation territory, fine motion doing substrate rotating stage parallel, superimposition doing laser beam of the second, it irradiated.

At time of irradiating second, energy density of beam of the two made  $30 \mu\text{J}$  respectively, angle which beam of the two forms made  $24^\circ$ .

two dimensions dot structure which has cycle of longitudinal and transverse approximately  $1 \mu\text{m}$  spacing is formed, you could verify.

depth of dot was presumed  $100 \text{ nm}$  extent, average dimension of diameter of dot was  $5 - 40 \text{ nm}$ .

microstructure (two dimensions cycle quantum dot structure) of minimum average dimension  $5 \text{ nm}$  which possesses two dimensions cycle structure by decreasing the namely, lighting laser energy, in  $30 \mu\text{J}$  extent, could be formed.

[0052]

[Working Example 4]

surface relief type hologram diffraction grating was formed in silica glass making use of 2 beam laser interfering exposure devices which show in Figure 1.

As for energy density of laser beam with  $100 \mu\text{J}/\text{pulse}$ , as for angle which beam of two forms it made  $90^\circ$ .

After recording said hologram, substrate rotating stage  $90^\circ$  degrees turning,  $90^\circ$  degrees itturned said silica glass, vis-a-vis beam.

[0053]

Furthermore, in order for laser beam to irradiate diffraction grating formation territory, the fine motion doing substrate rotating stage parallel, superimposition doing laser beam of the second, it irradiated.

2 回目の照射において、二つのビームのエネルギー密度は、それぞれ  $100 \mu\text{J}$  とし、二つのビームのなす角度は  $90^\circ$  とした。

図 6 に、二回の照射ビームの重なった領域の高分解能走査型反射電子顕微鏡写真(a)と該写真の模式図(b)を示す。

図 6 から、縦横約  $0.6 \mu\text{m}$  間隔の縞状の二次元周期構造が形成されていることが確認できた。

島は、表面が正方形の直方垂体と推定され、正方形の一辺は、平均寸法  $50\sim 150\text{nm}$  であった。

【0054】

[実施例 5]

図 1 に示した 2 ビームレーザー干渉露光装置を用いて、シリカガラスに表面レリーフ型ホログラム回折格子を形成した。

レーザービームのエネルギー密度は  $40 \mu\text{J}/\text{pulse}$  で、二つのビームのなす角度は  $90^\circ$  とした。

該ホログラムを記録した後、基材回転ステージを  $90^\circ$  回転して、該シリカガラス試料を、ビームに対して、 $90^\circ$  回転した。

【0055】

さらに、レーザービームが回折格子形成領域を照射する様、基材回転ステージを平衡に微動させ、2 回目のレーザービームを重畳して照射した。

2 回目の照射において、二つのビームのエネルギー密度は、それぞれ  $40 \mu\text{J}$  とし、二つのビームのなす角度は  $90^\circ$  とした。

縦横約  $0.6 \mu\text{m}$  間隔の島状の二次元周期構造が形成されていることが確認できた。

島は、表面が正方形の直方垂体と推定され、正方形の一辺は、平均寸法  $150\sim 250\text{nm}$  であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図 1 は、本発明の方法に用いるフェムト秒レーザー干渉露光装置のシステム概念図である。

【図2】

At time of irradiating second, energy density of beam of the two made  $100 \mu\text{J}$  respectively, angle which beam of the two forms made  $90^\circ$  degrees.

high resolution scanning reflected electron microscope photograph of domain where two illumination beam are piled up to Figure 6, (a) with schematic diagram (b) of said photograph is shown.

From Figure 6, two dimensions cycle structure of island shape of longitudinal and transverse approximately  $0.6 \mu\text{m}$  spacing is formed, you could verify .

As for island, surface was presumed square, one edge of square was average dimension  $50\sim 150 \text{ nm}$ .

【0054】

[Working Example 5]

surface relief type hologram diffraction grating was formed in silica glass making use of 2 beam laser interfering exposure devices which show in Figure 1.

As for energy density of laser beam with  $40 \mu\text{J}/\text{pulse}$ , as for angle which beam of two forms it made  $90^\circ$  degrees.

After recording said hologram, substrate rotating stage  $90^\circ$  degrees turning,  $90^\circ$  degrees it turned said silica glass sample, vis-a-vis beam.

【0055】

Furthermore, in order for laser beam to irradiate diffraction grating formation territory, the fine motion doing substrate rotating stage in equilibrium, superimposition doing laser beam of the second, it irradiated.

At time of irradiating second, energy density of beam of the two made  $40 \mu\text{J}$  respectively, angle which beam of the two forms made  $90^\circ$  degrees.

two dimensions cycle structure of island of longitudinal and transverse approximately  $0.6 \mu\text{m}$  spacing is formed, you could verify .

As for island, surface was presumed square, one edge of square was average dimension  $150\sim 250 \text{ nm}$ .

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

Figure 1 is system conceptual diagram of femtosecond laser interfering exposure device which is used for method of this invention.

[Figure 2]

図 2 は、多重露光により二次元周期微細構造を作成する手順を示す概念図である。

【図3】

図 3 は、実施例 1 により得られた  $1\mu\text{m}$  の格子間隔を持つ表面レリーフ型ホログラム回折格子の図面代用 AMF 写真と距離および溝の深さの関係を示すグラフである。

【図4】

図 4 は、実施例 1 により得られた  $1\mu\text{m}$  の格子間隔を持つ表面レリーフ型ホログラム回折格子の図面代用高分解能走査型反射電子顕微鏡写真である。

【図5】

図 5 は、実施例 2 において、二回の照射ビームの重なった領域の図面代用高分解能走査型反射電子顕微鏡写真(a)と該写真の模式図(b)である。

【図6】

図 6 は、実施例 4 において、二回の照射ビームの重なった領域の図面代用高分解能走査型反射電子顕微鏡写真(a)と該写真の模式図(b)である。

Drawings

【図1】

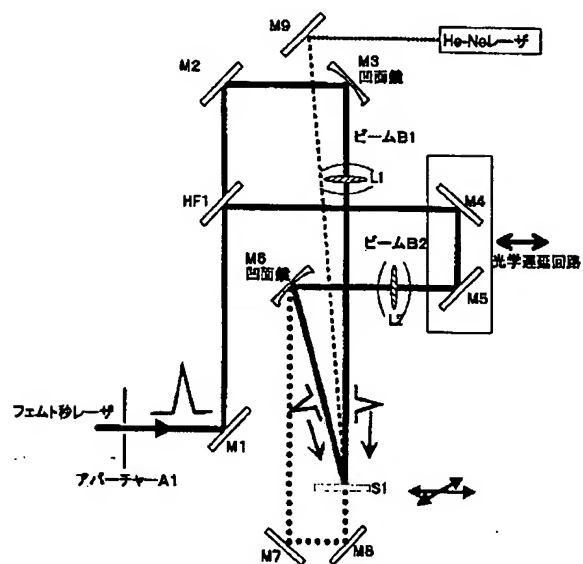


Figure 2 is conceptual diagram which shows protocol which draws up two dimensions cycle microstructure with multiple exposure .

[Figure 3]

Figure 3 is drawing substitute AMF photograph of surface relief type hologram diffraction grating which has interstitial space of  $1\mu\text{m}$  which is acquired with Working Example 1 and the graph which shows relationship of depth of distance and the slot.

[Figure 4]

Figure 4 is drawing substitute high resolution scanning reflected electron microscope photograph of surface relief type hologram diffraction grating which has interstitial space of  $1\mu\text{m}$  which is acquired with Working Example 1 .

[Figure 5]

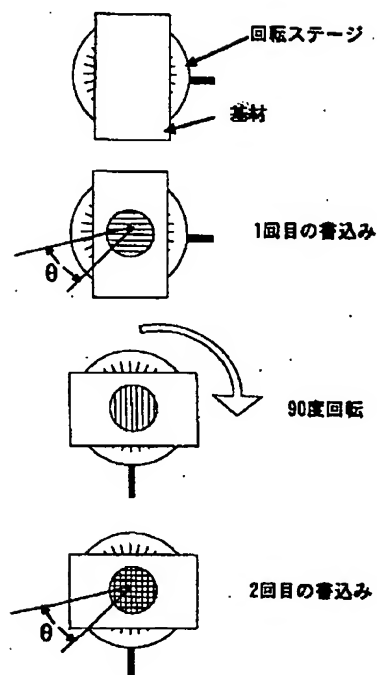
Figure 5 drawing substitute high resolution scanning reflected electron microscope photograph of the domain where two illumination beam are piled up in Working Example 2, (a) with is schematic diagram (b) of said photograph.

[Figure 6]

Figure 6 drawing substitute high resolution scanning reflected electron microscope photograph of the domain where two illumination beam are piled up in Working Example 4, (a) with is schematic diagram (b) of said photograph.

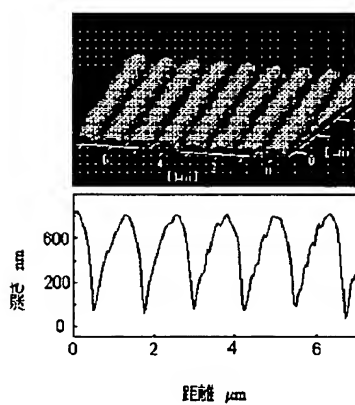
[Figure 1]

【図2】



[Figure 2]

【図3】



[Figure 3]

【図4】

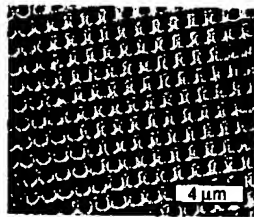
[Figure 4]

BEST AVAILABLE COPY

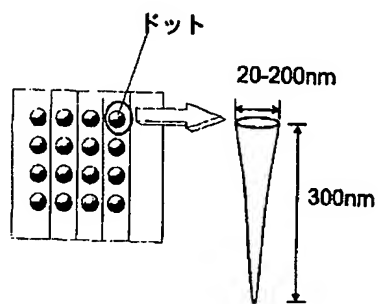


【図5】

[Figure 5]



(a) 形成されたドット状2次元周期構造の写真

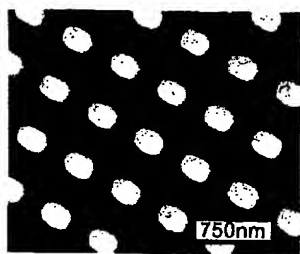


(b) 写真(a)の模式図

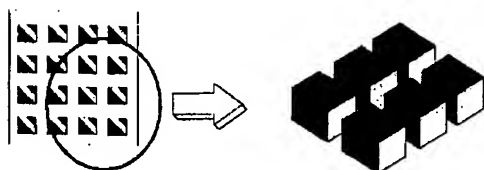
【図6】

[Figure 6]

BEST AVAILABLE COPY



(a) 形成された島状2次元周期構造の写真



(b) 写真(a)の模式図

BEST AVAILABLE COPY